

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-113615

(43)Date of publication of application : 02.09.1980

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

(21)Application number : 54-020370

(71)Applicant : SUMITOMO ALUM SMELT CO
LTD

(22)Date of filing : 22.02.1979

(72)Inventor : YAMADA KOICHI
NAKAZATO KUNIO
NABESHIMA SABURO**(54) MANUFACTURE OF ALUMINA POWDER FOR SINTERING****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain alumina powder capable of providing a high density sintered body by prepulverizing alumina starting material having specified physical properties; calcining it until about 75% or more of the alumina is converted into α -alumina; and pulverizing the calcined material.

CONSTITUTION: Alumina obtd. by the Bayer process or other method is prepulverized to about 10μ or less, passed through a known calcining process to accelerate conversion into α -alumina, and pulverized by a known method. At least 90% of the above-mentioned alumina shows an ignition loss of 15% or less, and the alumina is partially α -alumina in which grains with a primary grain size of 1μ or more occupy 10% or less. The prepulverizing reduces the pulverizing time after the calcining to about 1/2 or less. Thus, alumina powder capable of remarkably enhancing the sintering density of moldings is obtd. This powder is suitable for use as an insulating material for electronic parts and a high alumina material for a heat and wear resistant porcelain, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—113615

⑪ Int. Cl.³
C 01 F 7/02

識別記号

庁内整理番号
7106—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)9月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 焼結用アルミナ粉末の製造方法

①特 願 昭54—20370
②出 願 昭54(1979)2月22日
⑦発 明 者 山田興一
新居浜市星越町11番26号
⑧発 明 者 中里州男

新居浜市星越町8番5号
⑦発 明 者 鍋島三郎
新居浜市一宮町2丁目6番413号
⑩出 願 人 住友アルミニウム製錬株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

明 細 書

1. 発明の名称

焼結用アルミナ粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 少なくとも70%以上が灼熱減量15%以下で、完全にはα化していなく、α-アルミナにあっては1μ以上の一次粒子径を有するα-アルミナが10%以下からなるアルミナを予備粉砕し、次いでこれを予備粉砕後よりα化が進行し、かつ少なくとも該原料アルミナの約約75%以上がα-アルミナに転移するまで焼成した後、更に粉砕することを特徴とする焼結用アルミナ粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は成形密度、焼結密度の共に優れた焼結用アルミナ粉末の製造方法に関する。

更に詳細には特定のアルミナをα-アルミナとなす焼成操作の前に粉砕し(以下予備粉砕と称す)、次いで通常の焼成、粉砕を行なうことにより成形密度、焼結密度の共に優れたアルミ

ナ焼結体を得ることができる焼結用アルミナ粉末の製造方法に関するものである。

近年、内燃機関の点火栓端子、電子部品用磁器等の絶縁材料、耐熱性、耐摩耗性磁器等の高アルミナ質材料として成形密度が高く(焼結による収縮率の小さい)、かつ焼結密度の高いアルミナ焼結体を得ることができる焼結用アルミナ粉末が要求されている。

このような焼結用アルミナ粉末の製造方法としては従来バイヤー法で得られるギブサイトまたはペーサイト等の水酸化アルミニウムを約1100℃以上の温度で焼成し、通常75%以上をα-アルミナに転移せしめ、次いでこれを数μ以下に粉砕した後、焼結助剤、結晶粒成長抑制剤あるいは成形助剤等を添加して成形し、約1600℃以上の温度で焼結させるのが通常である。

しかし、高焼結密度の成形体を得る目的からは該焼結用アルミナ粉末の平均一次粒子サイズは小さい程好ましく、例えば1600℃、1時間の焼成で焼結密度3.90g/cm³以上の焼結体を

(2)

(1)

得るためには平均一次粒子径を μ 以下とすることが必要とされる。

しかしながら、一般にアルミナは一次粒子径が小さい程、アルファ化時の形骸粒子の凝集強度が大きく、アルファ化後、所望の粒径まで粉砕するのに長時間を要し、該粒子径が μ 以下の場合には極めて粉砕を困難にする。一方、上記した如くアルミナの平均一次粒子径が小さい程これにより得られた成形体の焼結密度は高くなるが、アルミナ一次粒子径が小さくなると形骸粒子の凝集強度が大きく均一な粉砕ができないためか成形密度は低下するという不都合を有する。

かかる事情下に鑑み、本発明者らは上記欠点を改良すべく鋭意検討した結果、特定の物性を有するアルミナ原料を予備粉砕し、次いで焼成、粉砕して得た焼結用アルミナ粉末は成形体の成形密度、該成形体の焼結後の焼結密度が共に優れた焼結体を形成せしめることを見出し、本発明を完成するに至った。

(3)

ミナを用いた場合には例えば、水酸化アルミニウムを用いた場合には、特開昭50-37806号公報にみられる如く、成形密度が 2.0g/cm^3 以下と低く、成形体の焼結時に於ける収縮率が非常に大きくなり好ましくない。

また、原料アルミナとして一次粒子径が μ 以上の α -アルミナを μ を越えて用いる場合には、成形体の焼結活性が低く、焼結密度があがらないので好ましくない。

このような原料アルミナ粉末としては、バイヤー工程より得られた水酸化アルミニウムあるいはアルミニウムアルコラートの加水分解、アルミニウム塩とアルカリ、又は酸とアルカリ性アルミニウム塩との中和反応、アルミニウム塩と炭素の反応等の公知方法により得られるゲル状水酸化アルミニウムを焼成して得られた γ 、 δ 、 θ 、 ϵ 等の遷移アルミナ、一次粒子径が μ 以下の α -アルミナあるいはこれらの混合物等が挙げられる。

勿論上記原料アルミナに μ を越えない範

(5)

特開 昭55-113615(2)

すなわち本発明は少なくとも 90% 以上が灼熱減量が μ 以下で、完全には α 化していない、 α -アルミナにあつては μ 以上の一次粒子径を有する α -アルミナが μ 以下からなるアルミナを予備粉砕し、次いでこれを予備粉砕後より α 化が進行し、かつ少なくとも該原料アルミナの約 75% 以上が α -アルミナに転移するまで焼成した後、更に粉砕することを特徴とする焼結用アルミナ粉末の製造方法を提供するにある。

以下、本発明方法を更に詳細に説明する。

本発明に於いて用いられる原料アルミナとしては該原料アルミナ中の少なくとも 90% 以上のアルミナの灼熱減量が μ 以下、より好ましくは μ 以下であるが、完全には α 化していない更に該原料アルミナ中に α -アルミナが含まれる場合には μ 以上の一次粒子径を有する α -アルミナが μ 以下からなるアルミナである。

上記に於いて灼熱減量が μ を越えるアル

(4)

ミナの量で水酸化アルミニウムあるいは一次粒子径が μ の α -アルミナを添加することも可能である。

これら原料アルミナは製造条件により異なるが通常 μ 以下の一次粒子が凝集結合した約 $15\sim 60\mu$ の形骸粒子(二次粒子)を形成しており、これら凝集粒子はこの段階では極めて小さい粉砕エネルギーで数 μ 迄に粉砕可能である。

本発明はこの時点に於いて原料アルミナ粉末を μ 以下、通常 5μ 以下に予備粉砕することを特徴とするものである。

予備粉砕時間は粉砕に用いる粉砕機種、粉砕条件、所望の平均粒子径により決定するので、一時的に決めることはできないが、通常数分~数十分粉砕すればよい。

該予備粉砕に用いる粉砕機は、当分野で用いる公知の粉砕機、例えばジェットミル、ミクロンミル、ボールミル、振動ミル等の粉砕機を用いればよく、特に粉砕機の種類は制限されるも

(6)

のではない。

予備粉砕に際しては、公知の粉砕助剤、例えばスタアリン酸、ナフテン酸、エチレングリコール、トリエチレングリコール、トリエタノールアミン、エチルアルコール、イソプロパノール等を添加して用いることもできる。

特にスタアリン酸とマグネシアの同時添加は粉砕助剤としてまた焼結時の粒成長抑止剤としての両方の効果が現われるので好ましい。

予備粉砕後の原料アルミナは次いで通常公知の焼成工程により α 化を進行させ、さらに粉砕工程を経た後、成形、焼結すればよく、焼成条件、粉砕条件も従来法と大きく異なるものではなく、焼成工程としてはロータリーキルン、トンネルキルン、フラッシュおよび電気炉を用い $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{分}\sim 4\text{時間}$ 、通常 α 化率 75% 以上まで焼成され、次いで予備粉砕で用いたと同様の粉砕機で所望の粒径、例えば 1μ 以下に粉砕される。

以上の様にして特定のアルミナ原料を予備粉

(7)

0.5% 、 α 化率 50% で該アルミナ中の α -アルミナの一次粒子径が 1μ 以下の煅焼アルミナを得た。

この煅焼アルミナ 150 重量部に粉砕助剤としてスタアリン酸を 3 重量部添加し、内容積 3.3g の高アルミナ質振動ミルボットに投入し、 1 時間予備粉砕した。次いで、これを電気炉内で 1200°C 、 2 時間焼成した後(α -化率 9%)、予備粉砕時に使用した粉砕機と同一粉砕機を用い 1 時間粉砕し、平均粒子径 0.5μ の α -アルミナを得た。

この様にして得られた α -アルミナ粉末を約 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、電気炉内で 1600°C 、 1 時間焼結し、放冷後該焼結体の成形時の成形密度及び焼結密度を測定した所、各々の値は $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.90\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

比較のため、実施例1で用いたのと同様の振ベーマイトを予備粉砕以前の工程を行なわず、単に実施例1と同一条件で焼成、粉砕しこの焼結用アルミナ粉末を用いて成形、焼結

(9)

特開 昭55-113615(3)

し、焼成、粉砕する本発明方法によれば、理由は詳らかではないが、煅焼後の粉砕時間が、予備粉砕を行なわないものに比較し約 $1/2$ 以下となり、加えて成形体の焼結密度が著しく向上すると共に、灼熱減量 15% 以下で、 α -アルミナにあたっては一次粒子径が実質的に約 1μ 以下からなるアルミナを用いる場合には予備粉砕を行なわない従来法より得られた焼結用アルミナ粉末に比較し、成形体の成形密度、焼結密度が共に著しく向上するという効果を得られるものであり、その工業的価値は頗る大なるものである。

以下、実施例により本発明方法を更に詳細に説明するが、実施例は本発明を限定するものではない。

実施例1

アルミニウムイソプロポキシaidを等量の水と加水分解することによって得られた振ベーマイト構造の水酸化アルミニウムを電気炉に投入し、 1100°C で 2 時間煅焼し、灼熱減量

(8)

したところ、成形密度は $2.03\text{g}/\text{cm}^3$ 、焼結密度は $3.72\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

また、振ベーマイトを焼成せず、実施例1と同一条件で予備粉砕、焼成、粉砕、成形、焼結することによって得られる焼結体の成形密度は $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ 、焼結密度は $3.59\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

上記結果より特定のアルミナ原料を用い予備粉砕することにより得た焼結用アルミナ粉末は成形密度、焼結密度共に優れた焼結体となることがわかる。

実施例2

バイヤー法より得られたギブサイト結晶構造を有する水酸化アルミニウムを煅焼して、灼熱減量 0.1% 、 α 化率 80% 、該 α -アルミナ中の一次粒子径が 1μ 以下の煅焼アルミナを得た。

この煅焼アルミナ 150 重量部を実施例1と同一の粉砕機を用いてスタアリン酸 4.5 重量部とマグネシア 0.15 部を添加して 1 時間予備

(10)

の
粉碎した。次いで、これを電気炉内で 1200°C
2時間焼成した後(α化率93%)予備粉碎
時に使用した粉碎機を用い1時間粉碎し、平
均粒子径 0.5μ のα-Al₂O₃を得た。

このようにして得られたα-Al₂O₃粉末
を実施例1と同様に成形、焼結した所、成形
密度は 2.26 g/cm^3 、焼結密度は 3.9 g/cm^3 で
あった。

実施例3

バイヤー法より得られたギブサイト結晶溶
液を有する水酸化アルミニウムを 700°C で2
時間焼成することにより、γ-Al₂O₃を主
体とする灼熱減量5%の遷移アルミナを得た。

この遷移アルミナ150重量部を実施例1と
同一の粉碎機を用いてステアリン酸4.5重量
部とマグネシア0.15部を添加して、1時間予
備粉碎した。次いでこれを電気炉内で 1200°C
で2時間焼成した(α化率90%)後予備粉
砕時に使用した粉碎機を用いて1時間粉碎し
平均粒子径 0.5μ のアルミナを得た。

{ / / }

特開 昭55-113615(4)

このようにして得られたアルミナ粉末を実
施例1と同様に成形、焼結した所、成形密度
は 2.05 g/cm^3 、焼結密度は 3.9 g/cm^3 であっ
た。

比較のため、焼成、予備粉碎を行わず、
上記水酸化アルミニウムを直接 1250°C で2時
間焼成しα化率88%のアルミナを得、次い
で同様の条件で粉碎後、成形、焼結したとこ
ろ、成形密度は 1.84 g/cm^3 、焼結密度は 3.40 g/cm^3
であった。

また、上記水酸化アルミニウムを煅焼を行
なわずに、ステアリン酸とマグネシアを添加
して予備粉碎し、 1200°C で2時間焼成(α化
率89%)した後、粉碎したアルミナの成形
密度は 1.90 g/cm^3 、焼結密度は 3.90 g/cm^3 であ
った。

(/ 2 完)